

PROJECTE O TESINA D'ESPECIALITAT

Títol

TRANSPORT DE NANOPARTÍCULES EN MEDI PORÓS

Autor/a

HUGO OLMO SÁEZ

Tutor/a

XAVIER SÁNCHEZ VILA

Departament

Intensificació

HIDROLOGÍA SUBTERRÀNEA

Data

GENER 2014





AGRADECIMIENTOS

En primer lugar un especial agradecimiento a Xavier Sánchez Vila por su dedicación y ayuda durante la realización del trabajo.

También muy importante han sido durante toda la carrera el apoyo y ayuda de mis padres y hermano Xavi.

También merece un personal reconocimiento Ángel Guasch, amigo y compañero de clase, el cual me ha ayudado en la realización del código del programa MATLAB.

RESUMEN

En el presente trabajo se describe de forma general el transporte de nanopartículas en medio poroso. El objetivo principal del trabajo es la resolución de la ecuación que rige dicho transporte y conocer el comportamiento de las nanopartículas a lo largo de su recorrido a través del medio poroso.

Cabe destacar el papel importante que tienen las nanopartículas en la actualidad, con importantes y variables aplicaciones. En concreto, en el campo de la ingeniería sanitaria tiene una aplicación muy importante que permite reducir la concentración de diversos contaminantes en el agua.

En esta tesina se presentan diversos aspectos relacionados con las propiedades de las nanopartículas en relación al medio poroso y en base a los conceptos desarrollados, se plantea una ecuación matemática que permita analizar el transporte y comportamiento de las mismas. Para la resolución de la ecuación diferencial en derivadas parciales propuesta, se utiliza el método de las diferencias finitas y se desarrolla una herramienta computacional para dicho modelo mediante el programa MATLAB.

ABSTRACT

The present work aims at describing transport of nanoparticles in porous media. The main contribution of this work is to present the governing equation for the fate of nanoparticles in porous media and to provide a numerical solution to this equation.

It is necessary to emphasize the importance that nanoparticles have at present, with important and variable applications. In particular, in the field of sanitary engineering they can be used as a way to reduce the concentration of certain pollutants in water.

This thesis deals with different aspects related to the properties of nanoparticles as related to porous medium, and based on these properties we postulate an equation that governs the fate of nanoparticles in aquifers. The resulting partial differential equation is solved using finite differences, in a code written in MATLAB.



ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	3
RESUMEN.....	4
ABSTRACT	5
ÍNDICE DE FIGURAS.....	8
ÍNDICE DE TABLAS	8
1) INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	10
1.1 Introducción y objetivos	10
1.2 Metodología	10
2) NANOPARTÍCULAS.....	13
2.1 Definiciones previas	13
2.2 Origen	13
2.3 Características	14
2.4 Clasificación	15
2.4.1 Nanopartículas de origen natural	15
2.4.2 Nanopartículas generadas de forma involuntaria por la actividad humana.....	15
2.4.3 Nanopartículas artificiales	16
2.5 Aplicaciones	20
2.6 Eliminación de contaminantes del agua mediante el uso de nanopartículas.....	22
2.7 Carácter tóxico de las nanopartículas.....	23
3) MEDIO POROSO	26
3.1 Definición	26
3.2 Fases del medio poroso	26
3.3 Parámetros importantes del medio poroso	27
3.3.1 Porosidad.....	27
3.3.2 Área específica	28
3.3.3 Tortuosidad.....	28
3.4. Ecuación del flujo en medio poroso	29
3.4.1 Ley de Darcy.....	29
3.4.2 Principio de conservación de la masa	35
3.4.3 Ecuación del flujo.....	36

3.5 Ecuación de transporte de solutos inertes en medio poroso.....	36
3.5.1 Advección	37
3.5.2 Difusión.....	37
3.5.3 Dispersión mecánica.....	39
3.5.4 Ecuación de transporte de solutos inertes en medio porosos.....	41
4) TRANSPORTE DE NANOPARTICULAS EN MEDIO POROSO	44
4.1. Teoría DVLO	44
4.2. Ecuación de transporte de nanopartículas en medio poroso	45
5) RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE TRANSPORTE DE NANOPARTÍCULAS MEDIANTE EL MÉTODO DE LAS DIFERENCIAS FINITAS.....	48
5.1 Tipos de métodos numéricos.....	48
5.1.1. Métodos Eulerianos	48
5.1.2. Métodos Lagrangianos.....	49
5.1.3. Métodos mixtos Euleriano-Lagrangianos	49
5.2 Método de las diferencias finitas	49
5.2.1 Introducción	49
5.2.2. Metodología de resolución general	49
5.2.2.1 <i>Muestro de la región: Malla de puntos</i>	50
5.2.2.2 <i>Aproximación mediante series de Taylor</i>	50
5.2.2.3 <i>Método implícito para la resolución de la ecuación resultante</i>	51
5.3 Aplicación del método de diferencias finitas a la ecuación de transporte de nanopartículas en medio poroso	53
6) MATLAB PARA LA RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE TRANSPORTE.	57
7) RESULTADOS	65
7.1 Graficas obtenidas en el proceso 1.	65
7.2 Graficas obtenidas en el proceso 2.	68
8) CONCLUSIONES	72
9) BIBLIOGRAFÍA.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Imagen fullenero.....	17
Figura 2: Imagen nanotubo de carbono	18
Figura 3: Imagen nanohilos.....	19
Figura 4: Imagen grafeno.....	19
Figura 5: Imagen nanoespuma de carbono.....	20
Figura 6: Geometría del medio poroso.....	26
Figura 7: Fases del medio poroso.....	27
Figura 8: Representación de la tortuosidad.....	29
Figura 9: Experimento de Darcy	30
Figura 10: Representación de los elementos de la ecuación de Bernoulli.....	33
Figura 11: Representación del gradiente hidráulico entre dos líneas equipotenciales.....	34
Figura 12: Fenómeno de advección en transporte de solutos.....	37
Figura 13: Fenómeno de difusión en partículas	38
Figura 14: Fenómeno de dispersión mecánica en suelos porosos.....	39
Figura 15: Malla de puntos en el método de las diferencias finitas.....	50
Figura 16: Representación del método implícito	52
Figura 17: Gráfica 3D de la evolución de la concentración de nanopartículas en el proceso 1	65
Figura 18: Gráfica 3D de la evolución de la concentración de partículas retenidas en el proceso 1	66
Figura 19: Corte de las gráficas 3D al inicio y al final del medio poroso en el proceso 1..	67
Figura 20: Gráfica 3D de la evolución de la concentración de nanopartículas en el proceso 2	68
Figura 21: Gráfica 3D de la evolución de la concentración de nanopartículas retenidas en el proceso 2	69
Figura 22: Corte de las gráficas 3D al inicio y al final del medio poroso en el proceso 2...	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Aplicaciones nanopartículas.....	22
Tabla 2: Valores de la permeabilidad en un suelo (m/día)	32
Tabla 3: Valores del coeficiente de difusión molecular.....	39



CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1) INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción y objetivos

Las nanopartículas (NP) se utilizan en un conjunto de aplicaciones en ciencias de materiales, medicina y diversas aplicaciones industriales. Además pueden interaccionar entre ellas y con el medio que la envuelve. En estos momentos, se empieza a pensar en utilizar las nanopartículas para analizar el movimiento de solutos en medio poroso, con implicaciones potenciales en descontaminación de recursos hídricos y en evaluación de los servicios ecosistémicos.

La hidrología subterránea nos proporciona modelos teóricos que describen, por un lado el movimiento del agua en el acuífero, y por otro el movimiento de un determinado soluto en el agua subterránea. En nuestro caso nos permitirá conocer el movimiento de las partículas en aguas subterráneas.

El objetivo de este trabajo es realizar una recopilación de los procesos que gobiernan el transporte de nanopartículas en medios porosos saturados (acuíferos), y formular estos procesos en forma de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales de gobierno, así como proponer un método para la resolución numérica (diferencias finitas) de la ecuación de transporte resultante.

1.2 Metodología

Las distintas etapas que ha seguido el trabajo se pueden resumir de la siguiente manera:

- 1) Estudio de las características de las nanopartículas y de sus potenciales aplicaciones, con énfasis en aquellas relacionadas con el medio poroso.
- 2) Explicación de las características del medio poroso y ecuaciones que rigen el transporte de solutos (sustancias disueltas) en medios poroso.
- 3) Formulación de la ecuación de transporte de nanopartículas en medio poroso.



- 4) Resolución de la ecuación de transporte de nanopartículas mediante el método de las diferencias finitas.
- 5) Adquirir unos conocimientos básicos de programación en MATLAB y escritura de un código numérico que permita resolver la ecuación de transporte de nanopartículas mediante el método de las diferencias finitas.
- 6) Valoración de los resultados obtenidos.

CAPÍTULO 2:

NANOPARTÍCULAS



2) NANOPARTÍCULAS

2.1 Definiciones previas

Nanopartícula: Partícula con una o más dimensiones del orden de 100 nm.

Nanómetro: Unidad de longitud equivalente a una millonésima de milímetro (10^{-9} m).

Símbolo: nm.

Nanotecnología: Diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas mediante el control del tamaño y la forma a una escala nanométrica.

Nanociencia: El estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a escala atómica, molecular y macromolecular.

Nanoescala: Tener una o más dimensiones representativas del orden de 100 nm.

Nanomateriales: Material con una o más dimensiones externas o una estructura interna a nanoescala.

Nanoestructura: Estructura con una o más dimensiones en la nanoescala.

Nanocompuestos: Compuestos en los que al menos una de las fases tiene una dimensión de la nanoescala.

2.2 Origen

Aunque esta ciencia puede sonar relativamente nueva, las nanopartículas existen en el planeta desde hace siglos. Ejemplo de ello son las partículas de humo y los virus.

Antiguamente algunas civilizaciones utilizaron nanopartículas aprovechando sus propiedades ópticas y medicinales, desconociendo obviamente el concepto moderno de las mismas. Un ejemplo es la civilización egipcia, en la que se usaron nanopartículas de oro como coloides medicinales.

Estamos rodeados de miles de millones de nanopartículas, incluyendo el polvo de arena, sustancias químicas generadas por el plancton oceánico, los productos de combustión (principalmente los gases de combustión de los motores diésel), procesos naturales como volcanes e incendios. Todos ellos han generado nanopartículas y otras nanoestructuras que permanecen en el ambiente a lo largo del tiempo.

El ambiente habitual puede contener 20000 nanopartículas por centímetro cúbico. En un bosque, esta cifra puede elevarse a 50000, y en una calle de la ciudad a 100000 nanopartículas.

La proporción de nanopartículas artificiales procedentes de la producción industrial es todavía muy pequeña, pero en el futuro se espera que las nanopartículas se fabriquen en mayores cantidades, para obtener nuevos productos, de tal manera que a medida que sus usos se extiendan, las posibilidades de exposición tanto del ser humano como del medioambiente se irán incrementando.

2.3 Características

Una de las características de las nanopartículas es que la relación entre el número de átomos superficiales y el tamaño de la partícula es de carácter exponencial. Por ello, las propiedades relacionadas con la superficie, como las eléctricas, mecánicas, magnéticas, ópticas o químicas de los nanomateriales son diferentes a las de los mismos materiales a escala no nanométrica. Un ejemplo de ello es el color.

Cuanto más pequeña sea una partícula de cualquier material, mayor es su superficie en relación con su masa. Con frecuencia, su reactividad y por tanto su toxicidad se ven

también aumentadas (ya que el número de átomos en contacto con la superficie es mayor). Si, además, la superficie de una partícula se ha modificado para lograr un determinado comportamiento, esto puede dar lugar a interacciones inesperadas con moléculas biológicas.

En los sistemas nanométricos, las superficies pasan a jugar un papel más importante que el que tenían en los sistemas macroscópicos. Esto es así porque, al reducir la escala, el número de átomos que tenemos en la superficie con respecto al número de átomos que tenemos en volumen aumenta drásticamente.

Los principales parámetros característicos de las nanopartículas son su forma, tamaño, características de la superficie y la estructura interna, aunque en la escala nanométrica, las propiedades de las partículas pueden cambiar de manera impredecible.

Las nanopartículas tienen diferentes maneras de interactuar entre sí. Éstas pueden permanecer libres o agruparse en función de las fuerzas de interacción atractiva o repulsiva entre ellas. Estas interacciones siguen siendo difíciles de caracterizar.

2.4 Clasificación

Las nanopartículas pueden clasificarse en tres grandes categorías según su origen.

2.4.1 Nanopartículas de origen natural

Algunas son de origen biológico, como por ejemplo muchos virus y bacterias y otras son de origen mineral o medioambiental como las que contiene el polvo de arena o las nieblas y humos derivados de la actividad volcánica o de los fuegos forestales.

2.4.2 Nanopartículas generadas de forma involuntaria por la actividad humana

Las nanopartículas como consecuencia de la actividad humana pueden ser generadas de forma involuntaria o deliberada.

Las nanopartículas producidas de forma involuntaria son las que se producen en ciertos procesos industriales bien conocidos, tales como la producción de materiales a gran escala por procedimientos a altas temperaturas (como el humo de sílice, partículas ultrafinas de óxido de titanio y metales ultrafinos), procesos de combustión (diésel, carbón), obtención de pigmentos, procesos mecánicos (lijado, mecanizado, pulido, etc.) o en procesos domésticos (barbacoas, humos de aceite, etc.).

2.4.3 Nanopartículas artificiales

Las nanopartículas generadas deliberadamente se producen mediante las llamadas nanotecnologías. Los métodos para la obtención de nanopartículas son, a grandes rasgos, de dos tipos: los llamados “top-down”, en los que se llega a nanomateriales sometiendo los materiales convencionales a diversos procesos y los “bottom-up” en los que se construyen nanopartículas a partir de átomos o moléculas.

Se puede hacer otra clasificación en función del número de dimensiones que en la estructura considerada tengan carácter nanométrico, los nanomateriales los podemos encontrar en:

- Tres dimensiones a escala nanométrica: nanocristales, fullerenos y puntos cuánticos.
- Dos dimensiones a escala nanométrica: nanotubos y los nanohilos.
- Una dimensión a escala nanométrica: estructuras que se utilizan en los recubrimientos de superficies o películas finas en los que sólo su grosor es de orden nanométrico.

A continuación se explican los tipos de nanopartículas artificiales.

2.4.3.1 Fullerenos

Son estructuras cerradas formadas por átomos de carbono dispuestos en forma de pentágonos y hexágonos a modo de “nanobalones” de fútbol. Entre sus propiedades

físicas destaca la de que son capaces de resistir presiones extremas y recuperar su forma original cuando cesa la presión.

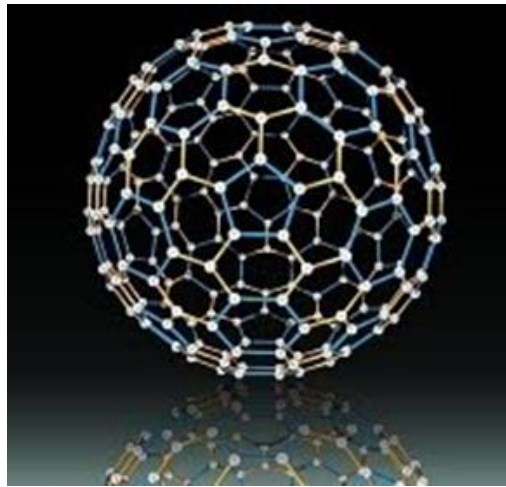


Figura 1: Imagen fullenero. Extraída de imágenes de Google.

2.4.3.2 Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos son un conjunto de materiales entre los 2 a 10 nm, que pueden estar compuestos de metales, óxidos metálicos o materiales semiconductores y ofrecen propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y catalíticas.

2.4.3.3 Nanotubos de carbono

Pueden describirse como un tubo cuya pared es una malla de agujeros hexagonales. También es posible obtener nanotubos de varias capas, a modo de varios tubos concéntricos. Son muy destacables sus propiedades eléctricas y mecánicas. Son grandes superconductores capaces de resistir el paso de corrientes elevadísimas, de densidades de corriente de hasta mil millones de amperios por metro cuadrado, y, por otra parte su resistencia mecánica es sesenta veces superior a la de los mejores aceros; a su vez son ligeros y flexibles ya que su peso específico es más de seis veces inferior a la de los mencionados aceros.

Existen principalmente dos tipos de nanotubos de carbono: con una única pared y con múltiples paredes. Los nanotubos de carbono de pared simple son cilindros de grafito de una sola capa que tiene diámetros del orden de unos pocos nanómetros, mientras que los múltiples paredes forman parte de 2 a 30 cilindros concéntricos que tienen diámetros exteriores entre 30 y 50 nm.

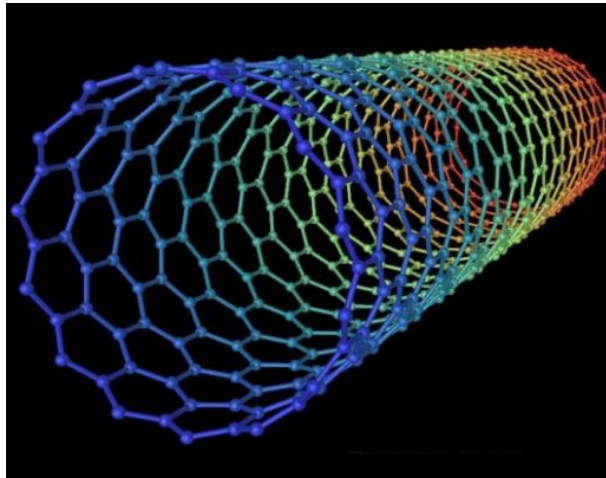


Figura 2: Imagen nanotubo de carbono. Extraída de imágenes de Google.

2.4.3.4 Nanohilos

Son también estructuras alargadas que destacan por sus propiedades como conductores o semiconductores.

Se han obtenido nanohilos de diversos materiales como silicio, cobalto, oro y cobre. Sus aplicaciones más importantes pertenecen al campo de la nanoelectrónica.

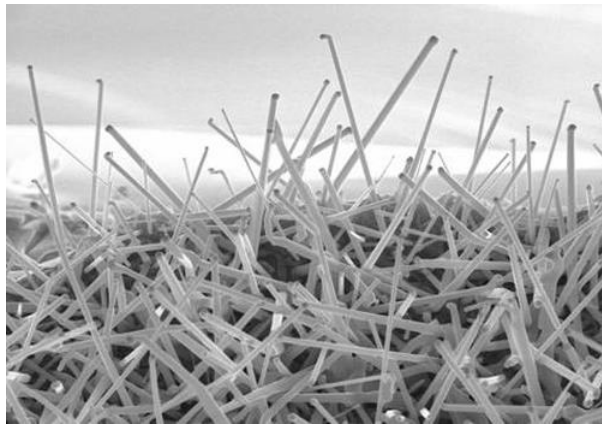


Figura 3: Imagen nanohilos. Extraída de imágenes de Google.

2.4.4.4 Grafeno

En el grafeno los átomos de carbono se unen en láminas planas de un átomo de espesor, formando un panel de abejas hexagonal (con un átomo en cada vértice).

El grafeno es un semiconductor que puede operar a escala nanométrica y a temperatura ambiente, con propiedades que ningún otro semiconductor ofrece. Este material ha llegado para revolucionar la electrónica permitiendo fabricar dispositivos electrónicos mucho más pequeños que cualquiera de los que existen actualmente.

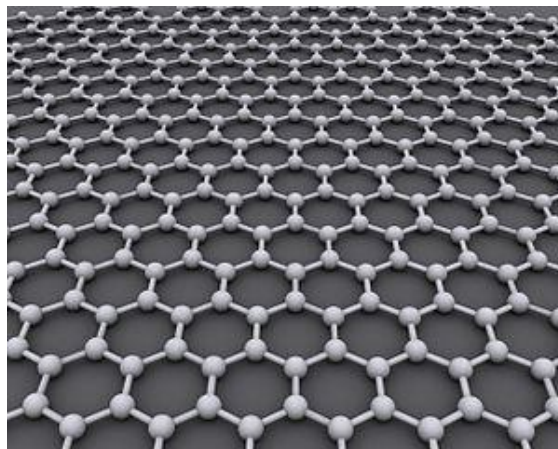


Figura 4: Imagen grafeno. Extraída de imágenes de Google.

2.4.4.5 Nanoespumas de carbono

Son estructuras sólidas formadas por grupos de átomos de carbono, cuyo tamaño no excede los 10 nm, ligados entre ellos de manera aleatoria resultando un conglomerado ligero y esponjoso, entre cuyas características destaca la de tener propiedades magnéticas temporales.

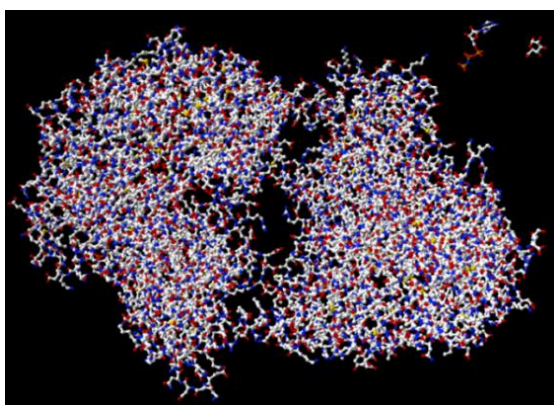


Figura 5: Imagen nanoespuma de carbono. Extraída de imágenes de Google.

Se pueden citar otros nanomateriales como: dendrímeros, nanomateriales bioinspirados, materiales nanoestructurados de óxidos metálicos, nanopartículas de metales, etc.

2.5 Aplicaciones

Algunas de las aplicaciones más importantes de las nanopartículas se presentan en el siguiente cuadro.

Sector	Aplicaciones
Automoci3n, aeron3utica	Materiales reforzados y m3s ligeros; pinturas m3s brillantes, con efectos de color, resistentes a ara1azos, anticorrosivas y anti-incrustantes; aditivos para di3sel que permiten una mejor combusti3n; neum3ticos m3s duraderos y reciclables.
Electr3nica y comunicaci3n	Memorias de alta densidad y procesadores miniaturizados, c3lulas solares, tecnolog3a inal3mbrica, pantallas planas.
Qu3mica y materiales	Pinturas anticorrosi3n e ign3fugas, catalizadores, textiles con recubrimientos antibacterianos y ultrarresistentes. Materiales m3s ligeros y resistentes.
Farmacia, biomedicina y biotecnolog3a	Medicamentos a medida liberados en 3rganos espec3ficos, kits de autodiagn3stico, biosensores, pr3tesis, implantes.
Cosm3tica	Cremas solares transparentes, nanoesferas con antioxidantes.
Salud	Dispositivos de diagn3stico y detecci3n miniaturizados, destrucci3n de tumores por calor, terapia g3nica, microcirug3a y medicina reparadora: nanoimplantes y pr3tesis, membranas para di3lisis.
Energ3a	Generaci3n de energ3a fotovoltaica, nuevos tipos de bater3as, ventanas inteligentes, materiales aislante m3s eficaces.
Medio ambiente y ecolog3a	Disminuci3n de las emisiones de CO ₂ , producci3n de agua ultrapura a partir de agua de mar, pesticidas y fertilizantes m3s eficaces y menos da1inos, sensores para la limpieza del medio ambiente.

Defensa	Sistemas de vigilancia miniaturizados, sistemas de orientación más precisos.
Alimentación	Envases con propiedades antimicrobianas, detección de contaminantes patógenos, envases interactivos con sensores, etc. Liberar de forma controlada nuevos aromas o sabores mediante nanocápsulas, conservantes más eficaces, potenciadores de sabor, etc.

Tabla 1: Aplicaciones nanopartículas

2.6 Eliminación de contaminantes del agua mediante el uso de nanopartículas

El objetivo principal de este trabajo es saber la manera como se mueven las nanopartículas en el medio poroso, muchas veces desconocido, ya que actualmente se han investigado diferentes vías de utilización de nanopartículas para reducir la concentración de contaminantes en aguas de consumo y residuales. Los estudios se han realizado principalmente con nanopartículas inorgánicas de Fe_2O_4 , CeO_2 i TiO_2 mediante procesos de absorción y con nanopartículas (NP) de oro elemental (Au) funcionalizadas con cadenas orgánicas.

Por un lado, mediante procesos de absorción, y aprovechando la elevada área superficial de las nanopartículas, se han desarrollado experimentos para la reducción de Cr^{6+} , Pb^{2+} i PO_4^{3-} . En el caso del Cr^{6+} se ha conseguido absorber hasta 121 mg de Cr(VI) /g NP- CeO_2 . En el caso del Pb^{2+} , los mejores resultados los han mostrado las nanopartículas de Fe_3O_4 , con capacidades de absorción de hasta 50 mg de Pb/g NP- Fe_3O_4 trabajando a concentraciones inferiores a 17 mg/l de Pb^{2+} , lo que supone rendimientos de eliminación cercanos al 100%. Las nanopartículas de Fe_3O_4 presentan la atractiva ventaja de que pueden retirarse del agua mediante magnetismo, lo que facilita la etapa de separación del agua y las NP con el contaminante incorporado. En el caso de los fosfatos, los resultados

son esperanzadores, con eliminaciones próximas al 100% a concentraciones inferiores a 50 mg/l de fosfato y concentración de NP-CeO₂ de 250 mg/l.

Por otro lado, también se ha procedido a anclar cadenas orgánicas sobre las nanopartículas con el objetivo de que sean estas las que retengan el contaminante. En este sentido, actualmente se están efectuando experimentos con nanopartículas de oro funcionalizadas con ciclodextrinas para eliminar pesticidas de varias formulaciones.

En todos los casos se ha prestado especial atención a determinar el efecto que las nanopartículas pueden causar en el medio donde son liberadas. En este sentido se han realizado diferentes ensayos de toxicidad estandarizados con las nanopartículas.

Los resultados obtenidos muestran, por lo tanto, que las nanopartículas presentan un potencial real para ser utilizadas en el tratamiento de aguas residuales. En algunos casos nos encontramos ante nanopartículas con cierta toxicidad ambiental pero con un elevado potencial descontaminante, por lo que hay que encontrar otras formas de utilizarlas, como por ejemplo la inmovilización de las NP sobre soportes porosos a través de los cuales se haría circular el agua contaminada. Esto facilitaría su aplicación.

2.7 Carácter tóxico de las nanopartículas

Un aspecto importante de las importantes de las nanopartículas y que muchas veces se debe tener en cuenta es su carácter tóxico.

Una de las preocupaciones principales derivadas del uso y la manipulación de los nanomateriales es que su toxicidad parece deberse a ciertas propiedades fisicoquímicas que actualmente no están incluidas en ensayos estándar de toxicidad. También causa gran preocupación que el uso comercial de estas partículas puede producir una amplia dispersión de las mismas mediante su liberación a través de efluentes industriales y domésticos, y productos de higiene personal u otros productos ampliamente utilizados. Las

implicaciones que dicha dispersión puede tener sobre la salud ambiental y humana son desconocidas en la actualidad.

La información toxicológica del material en escala normal puede servir como base para las estimaciones preliminares sobre la toxicidad de una nanopartícula, junto con los estudios toxicológicos in vivo e in vitro y los estudios epidemiológicos que hayan podido realizarse.

Los estudios experimentales en animales han mostrado que la respuesta biológica a ciertas nanopartículas puede ser mayor que la encontrada para la misma masa de partículas más grandes de composición química similar, debido probablemente al aumento del área superficial. Además del número de partículas y del área superficial, otras características podrían influir en la respuesta biológica, incluyendo la solubilidad, forma, carga, superficie química, propiedades catalíticas, contaminantes adsorbidos, así como el grado de aglomeración.

Los principales factores que pueden determinar los efectos toxicológicos de los nanomateriales en el organismo son:

- 1) Factores que dependen de la exposición (vía de penetración, duración de la exposición, concentración).
- 2) Factores que dependen del organismo expuesto (susceptibilidad individual, realización de una actividad física en el lugar de trabajo, lugar de depósito, ruta que siguen las nanopartículas una vez que se han introducido en el organismo).
- 3) Factores relacionados con los nanomateriales (toxicidad intrínseca de la sustancia).



CAPÍTULO 3:

MEDIO POROSO

3) MEDIO POROSO

3.1 Definición

Se considera medio poroso un material compuesto por una matriz sólida y en su interior un sistema de huecos (poros) que pueden o no estar interconectados entre sí. Estos últimos pueden tener geometrías, tamaños tipologías variadas, dependiendo del origen de su formación.

La geometría de un sistema poroso describe las formas y tamaños de sus poros como así también la rugosidad de la superficie.

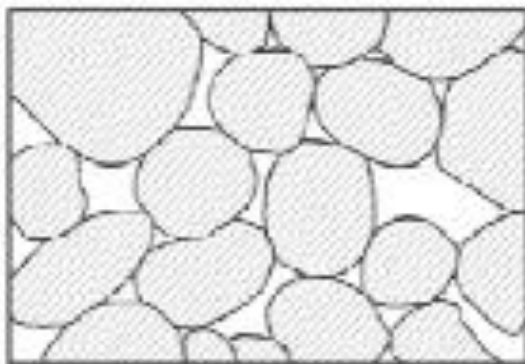


Figura 6: Geometría del medio poroso. Extraída de imágenes de Google.

3.2 Fases del medio poroso

El medio poroso se distribuye de forma continua y tortuosa y lo componen tres fases bien diferenciadas: sólida, líquida y gaseosa. La primera, denominada matriz, está formada por las partículas minerales y orgánicas del suelo unidas mediante agregados más o menos estables. Las otras dos, compuestas por agua y aire con vapor de agua, ocupan los espacios huecos, poros, entre las partículas sólidas del suelo. El agua no es pura sino que lleva disueltas sales y sustancias orgánicas.

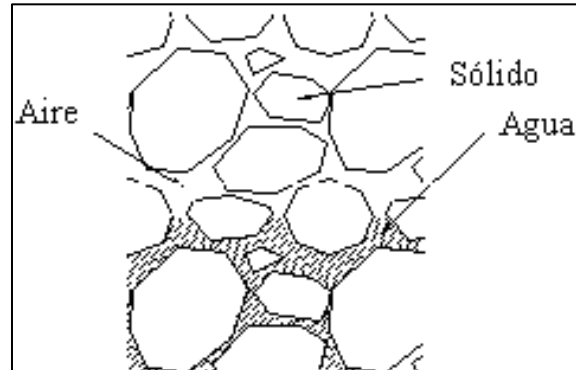


Figura 7: Fases del medio poroso. Extraída de imágenes de Google.

3.3 Parámetros importantes del medio poroso

En este apartado se explican los algunos parámetros del medio poroso que posteriormente tendrán una importante implicación en la comprensión de algunos aspectos.

3.3.1 Porosidad

La capacidad de un suelo para retener y dejar pasar el agua y el aire se relaciona con su volumen de poros V_p . La relación entre éste y el volumen total V_t del suelo se denomina porosidad (n).

$$n = \frac{V_p}{V_t} \quad (3.1)$$

La porosidad coincide con el contenido de agua del medio poroso saturado sin embargo, no es indicativa de la cantidad de agua que puede transmitir. La expresión anterior puede expresarse por:

$$n = \frac{\rho_m - \rho_a}{\rho_m} \quad (3.2)$$

Donde:

- ρ_a = Densidad aparente. Definida como la relación entre la masa de suelo (excluyendo el agua y aire) dividida por el volumen total (M/L^3).
- ρ_m = Densidad real o de partículas. Mide la relación entre la masa de las partículas que conforman el suelo y el volumen que ocupan, es decir, el volumen total, excluyendo el volumen ocupado por los poros (M/L^3).

La porosidad depende de la composición, de la textura y de la estructura del suelo. Por lo general, n varía de 0,4 a 0,6 y puede ser mayor en suelos con un contenido de materia orgánica (su forma irregular produce una escasa compactación). Un aumento en el contenido de arcilla favorece la formación de agregados del suelo e incrementa la porosidad.

3.3.2 Área específica

El área específica de un sólido, S_m , se define como el área intersticial de la superficie de poros por unidad de masa y es uno de los principales parámetros para evaluar la capacidad de absorción de los suelos. Varía desde unos pocos cm^2/gr para rocas, llega a valores de entre 600 y 1000 m^2/gr para aerogeles y alcanza valores de hasta 2000 - 3000 m^2/gr para carbones activados.

3.3.3 Tortuosidad

El flujo en los poros del suelo no sigue un camino recto. El agua se mueve alrededor de partículas individuales y de poros de diferentes tamaños dentro del medio poroso, resultando un patrón mucho más largo que una línea recta. Se define y calcula la tortuosidad como la relación entre la longitud real que debe recorrer una partícula de fluido para unir dos puntos en el seno del medio poroso y la distancia en línea recta entre dichos puntos.

$$\tau = \frac{l_0}{l} \quad (3.3)$$

Donde:

- τ = Tortuosidad (-).
- l_0 = Longitud en línea recta (L).
- l = Longitud real recorrida (L).

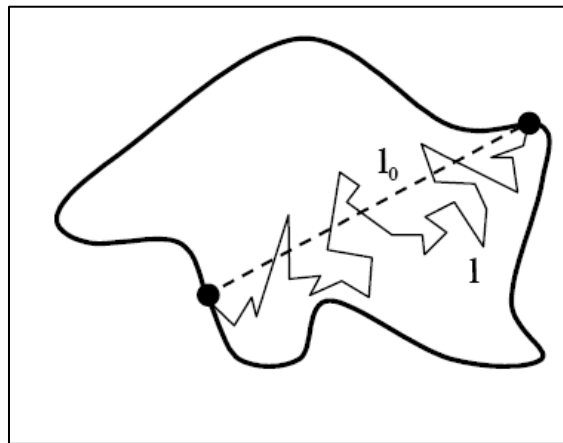


Figura 8: Representación de la tortuosidad. Extraída de imágenes de Google.

3.4. Ecuación del flujo en medio poroso

La ecuación de flujo es el resultado de imponer el principio de conservación de masa y suponer que el movimiento de agua obedece la ley de Darcy.

3.4.1 Ley de Darcy

La ley de Darcy describe la dinámica del flujo de un fluido incompresible en un medio poroso y abrió el camino al análisis racional de los flujos de las aguas subterráneas y otros fluidos que fluyen a través de medios porosos.

Esta ley fue deducida empíricamente por Henri Darcy a mitad del siglo XIX. El experimento de laboratorio consistió en una columna vertical de sección A y longitud L rellena de un medio poroso por el que hizo circular agua. Darcy encontró una relación

entre el volumen de agua que atraviesa la columna por unidad de tiempo, Q , y las alturas piezométricas medidas por un manómetro en los extremos de la columna, h_3 y h_4 . La ley resultante se puede escribir como:

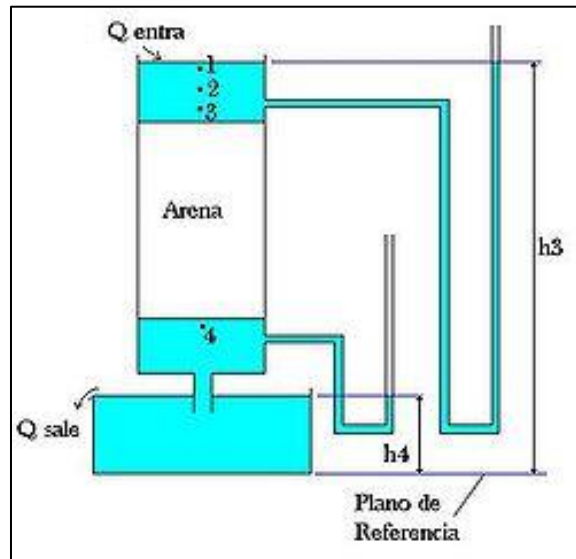


Figura 9: Experimento de Darcy. Extraída de imágenes de Google.

$$Q = K \cdot \frac{h_3 - h_4}{L} \cdot A \quad (3.4)$$

Donde:

- Q = Caudal (L^3/T).
- L = Longitud en metros de la muestra (L).
- K = Conductividad hidráulica o coeficiente de permeabilidad (L/T).
- A = Área de la sección transversal de la muestra (L^2).
- h_3 = Altura, sobre el plano de referencia que alcanza el agua en un tubo colocado a la entrada de la capa filtrante.
- h_4 = Altura que alcanza el agua en un tubo colocado a la salida de la capa filtrante.

Posteriormente la ley se generalizó para escribirla en notación vectorial.

$$\mathbf{q} = -K \nabla h \quad (3.5)$$

Donde:

- \mathbf{q} = Velocidad de Darcy (L/T), definida como el cociente Q/A .
- ∇h = Gradiente hidráulico (-).

El signo negativo es debido a que el vector flujo tiene la dirección y sentido opuesto que el vector gradiente de alturas piezométrica (notar que en esta tesina las variables vectoriales se presentan en negrita). La conductividad hidráulica representa la mayor o menor facilidad con que el medio deja pasar el agua a través de él por unidad de área transversal a la dirección del flujo. El valor de este parámetro está en función del material geológico. En ocasiones es preferible trabajar con el parámetro transmisividad (T), que es la integral de K a lo largo de la vertical del acuífero.

La expresión de la ley de Darcy es válida únicamente si el suelo es:

- Homogéneo (las propiedades no dependen de la posición del punto desde donde se mide).
- Isótropo (las propiedades no dependen de la dirección según se mide).

Cabe destacar que un soluto se mueve a la misma velocidad del agua que no es la misma que la velocidad de Darcy (q), valores que están relacionados mediante la porosidad.

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{q}}{\Phi_{eff}} \quad (3.6)$$

Donde:

- v = Velocidad lineal del agua (L/T).
- ϕ_{eff} = Porosidad eficaz (-) = $\frac{\text{Volumen de poros interconectados}}{\text{Volumen de la muestra}}$

A continuación se describe más detalladamente el coeficiente de permeabilidad y el gradiente hidráulico que influyen en la ley de Darcy.

3.4.1.1 Permeabilidad

La permeabilidad es una propiedad del sistema poroso que influye en la ley de Darcy y permite que fluyan los líquidos. Normalmente, el tamaño de los poros y su conectividad determinan si el suelo posee una alta o baja permeabilidad. El agua podrá fluir fácilmente a través de un suelo de poros grandes con una buena conectividad entre ellos. Los poros pequeños con el mismo grado de conectividad tendrían una baja permeabilidad, ya que el agua fluiría a través del suelo más lentamente, es el caso de los suelos arcillosos. Los valores aproximados de permeabilidad en un suelo (expresados en m/día) son:

Tipo de suelo	Grava	Arena gruesa	Arena fina	Limo	Arcilla
K (m/día)	> 1000	10 – 1000	1 - 10	10^{-3} - 1	< 10^{-3}

Tabla 2: Valores de la permeabilidad en un suelo (m/día)

3.4.1.2 Gradiente hidráulico

La ecuación de Bernoulli, mostrada gráficamente en la figura 10, dice que la altura piezométrica (h) en un cierto punto es la suma de la altura de presión (p/γ) y de la altura de elevación (z). La energía en el punto A es la resultante de esas dos fuerzas, ya que la energía ligada a la velocidad del agua (cinética) puede despreciarse. En cualquier otro

punto de la vertical de A varían z y p/γ pero la suma (h) puede permanecer constante (hipótesis de Dupuit). En este caso (aunque no necesariamente el más habitual en hidrogeología) la línea vertical se corresponde con una línea equipotencial.

Matemáticamente:

$$h = \frac{p}{\gamma} + z \quad (3.7)$$

Donde:

- h = Altura piezométrica (L).
- p/γ = Altura de presión (L).
- z = Altura de elevación (L)

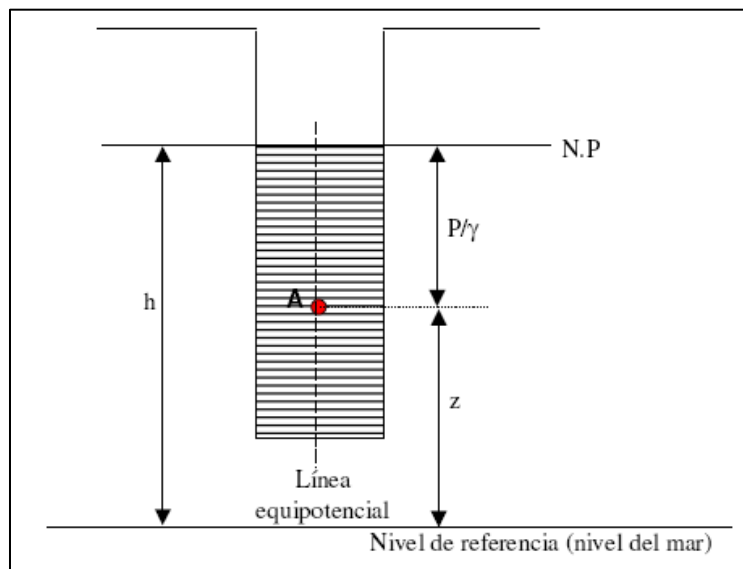
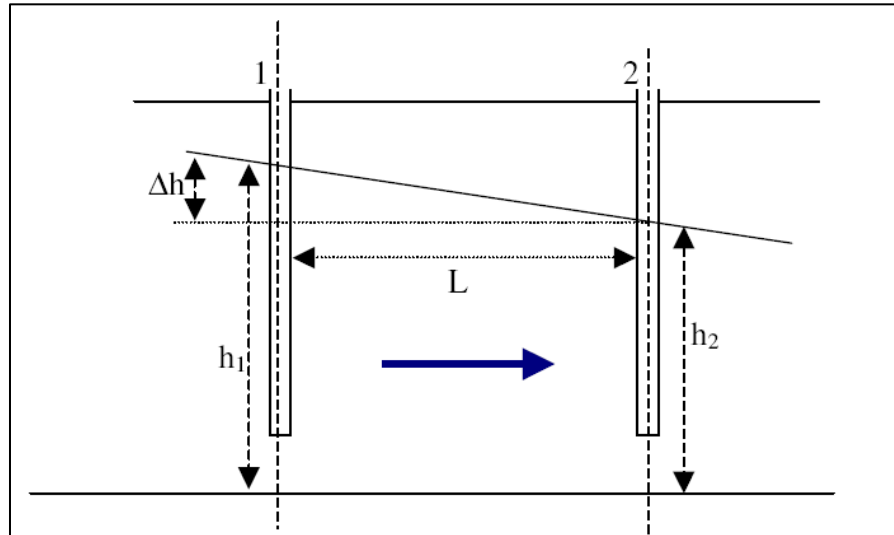


Figura 10: Representación de los elementos de la ecuación de Bernoulli. Extraída de imágenes de Google.

Si se consideran dos puntos se obtiene el siguiente esquema.



*Figura 11: Representación del gradiente hidráulico entre dos líneas equipotenciales.
Extraída de imágenes de Google.*

En la figura 11 se puede observar que el flujo del agua se dirige de la línea equipotencial 1 a la línea equipotencial 2 y perpendicularmente a las mismas. El gradiente hidráulico está definido por:

$$\nabla h = \frac{\Delta h}{L} \quad (3.8)$$

Donde:

- Δh = Diferencia de alturas piezométricas (L).

Se puede observar que el gradiente hidráulico se puede definir también como la pendiente de la superficie piezométrica entre los puntos 1 y 2.

3.4.2 Principio de conservación de la masa

La conservación de masa sobre cualquier volumen del acuífero implica:

$$\frac{\partial(\rho n)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) + R \quad (3.9)$$

Donde:

- ρ = Densidad del agua (M/L^3).
- R = Términos fuente/sumidero.
- t = Tiempo (T).

En esta ecuación, el primer miembro representa la variación de masa de agua almacenada por unidad de volumen de acuífero. El primer sumando del segundo miembro representa las entradas menos las salidas de agua sobre cada volumen desde/hacia los volúmenes de acuífero adyacentes (expresadas como masa de agua por unidad de volumen de acuífero y por unidad de tiempo). Por último, el segundo sumando representa las entradas menos las salidas desde/hacia el exterior.

Por otro lado, es habitual aproximar el primer sumando linealmente como:

$$\frac{\partial(\rho n)}{\partial t} = \rho S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (3.10)$$

Donde:

- S_s = Coeficiente de almacenamiento específico (volumen de agua extraído por unidad de volumen de acuífero y por unidad de descenso de nivel).

3.4.3 Ecuación del flujo

Aplicando la ley de Darcy y la ley de conservación de la masa se obtiene la ley del flujo.

$$S_s \frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \cdot (K \nabla h) + R \quad (3.11)$$

Esta ecuación se resuelve en el dominio del acuífero con las condiciones iniciales y de contorno apropiadas. En principio, representa el flujo de agua en tres dimensiones. Sin embargo, dado que los acuíferos son entidades esencialmente bidimensionales, es habitual eliminar la coordenada vertical integrando en z . La ecuación resultante es análoga a la ecuación del flujo mostrada, excepto que en lugar de expresar la conservación de masa por unidad de volumen lo hace por unidad de superficie de acuífero, y se introduce la variable transmisividad, resultando en

$$S \frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \cdot (T \nabla h) + R' \quad (3.12)$$

Donde:

- $S (= bS_s)$ = Coeficiente de almacenamiento (volumen de agua extraído por unidad de superficie de acuífero y por unidad de descenso de nivel).
- b = Espesor del acuífero.

3.5 Ecuación de transporte de solutos inertes en medio poroso

La ecuación de transporte expresa la conservación de la masa de un soluto. Por tanto, se deriva de establecer dicha conservación, así como de suponer que el flujo de soluto puede tener lugar por tres procesos, que son difusión, dispersión y advección.

3.5.1 Advección

La advección es el arrastre de soluto por el agua. Si sólo existiera este proceso, el soluto viajaría a la misma velocidad del agua y la extensión ocupada por el soluto sería constante. La advección simplemente transporta los solutos.

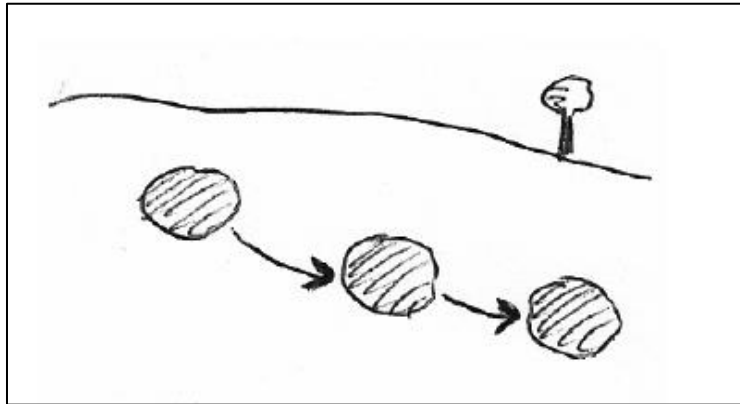


Figura 12: Fenómeno de advección en transporte de solutos. Extraída del documento de Javier Sánchez, Transporte de contaminantes, Universidad de Salamanca.

En un medio poroso, el flujo de masa a través de una unidad perpendicular al flujo es igual a:

$$J_a = v \phi_{eff} C = q C \quad (3.13)$$

Donde:

- J_a = Flujo de masa advectiva por unidad de sección y tiempo (M/L^2T).
- C = Concentración de partículas suspendidas (M/L^3).

3.5.2 Difusión

Movimiento molecular causado por el movimiento aparentemente aleatorio de las partículas (movimiento Browniano). Produce un flujo neto de partículas desde las zonas donde hay una mayor concentración hacia las zonas con menor concentración. Ello provoca un efecto de expansión y disolución.



Figura 13: Fenómeno de difusión en partículas. Extraída del documento de Javier Sánchez, Transporte de contaminantes, Universidad de Salamanca.

En la difusión, las sustancias disueltas se mueven por un gradiente de concentraciones. En un medio poroso, el flujo de masa por difusión está regido por la primera ley de Fick y presenta el siguiente aspecto.

$$J_d = -\phi_{eff} D_d \tau \nabla C = -\phi_{eff} \vec{D}_d \nabla C \quad (3.14)$$

Donde:

- J_d = Flujo de masa por difusión por unidad de área y masa (M/L^2T).
- D_d = Coeficiente de difusión molecular (L^2/T).
- \vec{D}_d = Tensor de difusión molecular = $D_d \tau$

A continuación se muestra algunos valores que tiene el coeficiente de difusión molecular.

Valores del coeficiente de difusión molecular

Sustancia	D [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	Fuente
<i>Difusión medios porosos</i>		
Rocas cristalinas	$(1-10) \cdot 10^{-11}$	Brandberg and Skagius, 1991.
Materiales granulares	$(1-10) \cdot 10^{-10}$	
<i>Difusión en gases</i>		
Gases en aire (293 K, ca. 10^5 Pa)	$(1 - 9) \cdot 10^{-5}$	Handbook of chemistry and physics
<i>Difusión en agua libre</i>		
Gases y solutos en agua	$(.4 - 9) \cdot 10^{-9}$	Handbook of chemistry and physics
<i>Difusión en estado sólido</i>		
H ₂ in Ni (at 358 K)	$1.2 \cdot 10^{-13}$	Bird et al., 1960, Table 16.2-4.
Bi in Pb (at 293 K)	$1.1 \cdot 10^{-20}$	
Sb in Ag (at 293 K)	$3.5 \cdot 10^{-25}$	
Al in Cu (at 293 K)	$1.3 \cdot 10^{-34}$	

Tabla 3: Valores del coeficiente de difusión molecular. Extraída del documento de Jesús Carrera, Transporte de contaminantes, UPC.

3.5.3 Dispersión mecánica

Variación de velocidades en el espacio debido a la geometría de los poros y sus interconexiones. Esta dispersión se produce en dirección del flujo (longitudinalmente) y lateralmente (transversalmente).

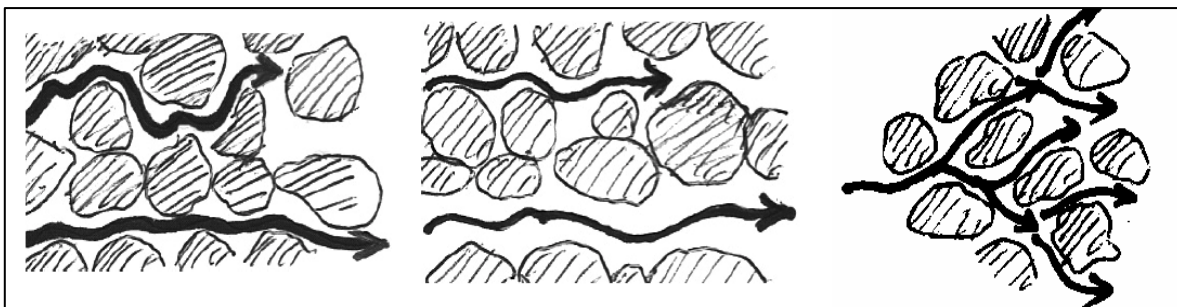


Figura 14: Fenómeno de dispersión mecánica en suelos porosos. Extraída del documento de Javier Sánchez, Transporte de contaminantes, Universidad de Salamanca.

La dispersión longitudinal es debida a:

- Las moléculas que se encuentran en caminos más tortuosos se retrasan.
- Las moléculas que encuentran caminos más anchos avanzan más rápido.

La dispersión transversal es debida a la constante bifurcación de los caminos que entran en el fluido.

La capacidad de un medio poroso para dispersar mecánicamente de un fluido que circula por él se refleja en un coeficiente denominado dispersividad dinámica α (L), en el influir la porosidad, tortuosidad, forma de los granos, etc. Se distingue la dispersividad dinámica longitudinal α_L (en el sentido del flujo) y dispersividad dinámica transversal α_T .

La dispersión mecánica presenta la siguiente expresión.

$$J_m = \phi_{eff} D_m \nabla C \quad (3.15)$$

Donde:

- J_m = Flujo de masa por dispersión mecánica por unidad de tiempo y área (M/L²T).
- D_m = Tensor de dispersión mecánica.

Además en la dispersión mecánica encontramos la dispersión hidrodinámica, que es la acción conjunta de la difusión y la dispersión mecánica; ambos fenómenos no pueden considerarse aisladamente. Para tomarlos en consideración de un modo conjunto, se establece el coeficiente de dispersión hidrodinámica.

$$\text{Dispersión hidrodinámica} = \text{dispersión mecánica} + \text{difusión molecular}$$

Desglosando este concepto en dirección del flujo (longitudinal) y perpendicular al flujo (transversal), queda expresado en términos del módulo de la velocidad según:

$$D_L = D_d + \alpha_L \cdot v \quad (3.16)$$

$$D_T = D_d^* + \alpha_T \cdot v \quad (3.17)$$

Donde:

- D_L = Coeficiente de dispersión longitudinal (L^2/T).
- D_T = Coeficiente de dispersión transversal (L^2/T).
- α_L = Coeficiente de dispersividad mecánica longitudinal (L).
- α_T = Coeficiente de dispersividad mecánica transversal (L).

Finalmente sabiendo la definición de dispersión hidrodinámica se puede encontrar su expresión.

$$J_h = J_d + J_m = -\phi_{eff} (D_d^* + D_m) \nabla C = -\phi_{eff} \mathbf{D} \nabla C \quad (3.18)$$

Donde

- J_h = Flujo másico por dispersión hidrodinámica (M/L^2T).
- \mathbf{D} adopta propiedades tensoriales

3.5.4 Ecuación de transporte de solutos inertes en medio porosos.

Para encontrar la ecuación de transporte se incorporan los flujos másicos advectivo y de dispersión mecánica conjuntamente, y posteriormente se aplica la ecuación de conservación de la masa con el balance de entradas y salidas de soluto.

$$\frac{\partial(\phi_{eff} C)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} + R' \quad (3.19)$$

Expandiendo los flujos másicos se puede escribir la ecuación de transporte de solutos en tres dimensiones que, tras alguna manipulación matemática se puede llegar a escribir como:

$$\phi_{eff} \frac{\partial C}{\partial t} = -\mathbf{q} \cdot \nabla C + \phi_{eff} \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla C) + R' \quad (3.20)$$

Cabe destacar que se asume que D es igual en todas las direcciones y es la suma de los tensores de dispersión mecánica y de difusión molecular. Esta ecuación también se resuelve con las condiciones iniciales y de contorno apropiadas.

En su forma más sencilla, en una dimensión, la ecuación presenta la siguiente forma. En ella se puede observar que únicamente aparece el término longitudinal y un término fuente (R).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} + R \quad (3.21)$$

CAPÍTULO 4:

TRANSPORTE DE

NANOPARTÍCULAS EN MEDIO

POROSO

4) TRANSPORTE DE NANOPARTICULAS EN MEDIO POROSO

Una vez explicado por separado que son las nanopartículas y el transporte de solutos en medio poroso, a continuación el objetivo es conocer el movimiento y comportamiento de las nanopartículas en el medio poroso y qué leyes regulan este transporte.

Tal como se ha comentado anteriormente las nanopartículas pueden ser liberadas en los suelos como contaminantes emergentes del agua subterránea, y a pesar de que muchos de ellos muestran efectos tóxicos sobre el ecosistema, su destino y transporte en los suelos son en gran parte desconocidos.

4.1. Teoría DVLO

La clásica teoría DVLO se utiliza para estimar la interacción entre un grano de arena y la energía en las condiciones experimentales a partir del equilibrio entre las fuerzas de atracción de Van de Waals (ΔG^{LW}) y las fuerzas de repulsión de la doble capa eléctrica (EDL).

La teoría de atracción de van de Waals (compilada de Elimelech, 1995) presenta la siguiente expresión:

$$\Delta G^{LW} = - \frac{A_{123}}{6} \left[\frac{r}{h} + \frac{r}{h+2r} + \ln \left(\frac{r}{h+2r} \right) \right] \quad (4.1)$$

Donde:

- A_{123} = Constante de Hamaker (J).
- r = Radio de la partícula (L).
- h = Distancia de separación (L).

La teoría de la repulsión de la doble capa eléctrica (Elimelech, 1995) presenta la siguiente expresión:

$$\Delta G^{EDL} = 64\pi r \varepsilon \varepsilon_0 \left[\frac{kT}{ze} \right]^2 \tanh \left[\frac{ze\psi_1}{4kT} \right] \tanh \left[\frac{ze\psi_2}{4kT} \right] \times \exp(-\kappa h) \quad (4.2)$$

Donde:

- ε = Constante dieléctrica (78,4 para el agua).
- ε_0 = Permitividad de vacío ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$).
- k = Constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} \text{ C}^2 \text{ J K}^{-1}$).
- T = Temperatura.
- z = Valencia de electrolito.
- e = Carga del electrón ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$).
- ψ_1 = Potencial superficial de la partícula (mV).
- ψ_2 = Superficie de la arena.
- κ = Recíproco de la longitud de Debye (nm).

4.2. Ecuación de transporte de nanopartículas en medio poroso

El modelo de transporte está basado en la teoría de transporte de solutos inertes en medio poroso con la incorporación de un término adicional para representar la filtración de partículas. La expresión que se obtiene se llama teoría de filtración de coloide y presenta el siguiente aspecto en una dimensión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_a}{n} \frac{\partial S}{\partial t} + R \quad (4.3)$$

Donde:

- S = Concentración de partículas depositadas/retenidas en el medio por filtración (M/M).

El término de filtración de partículas incluye la tasa de retención y removilización. La teoría de filtración de coloides proporciona una manera fácil de calcular la tasa de retención de partículas en un medio poroso. Estudios recientes sobre transporte coloidal en medio poroso han mostrado que los procesos de removilización deben ser considerados. El término de filtración puede expresarse por equilibrio entre ambos procesos:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{n \cdot k_a}{\rho_a} \cdot C - k_b S \quad (4.4)$$

Donde:

- k_a = Constante de retención de la partícula (T^{-1}).
- k_b = Constante de removilización de la partícula (T^{-1}).

CAPÍTULO 5:

RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE TRANSPORTE DE NANOPARTICULAS MEDIANTE EL MÉTODO DE LAS DIFERENCIAS FINITAS

5) RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE TRANSPORTE DE NANOPARTÍCULAS MEDIANTE EL MÉTODO DE LAS DIFERENCIAS FINITAS

Una vez se ha obtenido la ecuación unidimensional de transporte de nanopartículas en medio poroso se procederá a su resolución con condiciones de contorno adecuadas. Una vez planteado el método se resolverá numéricamente con un código ad-hoc escrito en MATLAB.

A continuación se presentan los posibles métodos numéricos de resolución de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales acopladas.

5.1 Tipos de métodos numéricos

Los métodos para la simulación de la ecuación de transporte de nanopartículas pueden ser clasificados de acuerdo con la forma de la ecuación que pretenden resolver, como Eulerianos, Lagrangianos, y mixtos. Seguidamente se hace una pequeña revisión de los tres tipos de métodos.

5.1.1. Métodos Eulerianos

Los métodos Eulerianos se basan en la discretización de la ecuación de transporte en malla fija. Son los más antiguos y comunes para la solución de esta ecuación. Entre éstos, una de las formulaciones más ampliamente usadas es la basada en diferencias finitas.

La otra gran formulación es la basada en elementos finitos. A pesar de que ambas formulaciones dan lugar a sistemas de ecuaciones similares, sus filosofías son muy diferentes.

5.1.2. Métodos Lagrangianos

Los métodos Lagrangianos no utilizan una malla fija para discretizar la ecuación de transporte. Esto puede ser, bien utilizando una malla fija sobre un sistema de coordenadas deformables, bien utilizando una malla deformable sobre un sistema de coordenadas fijo.

5.1.3. Métodos mixtos Euleriano-Lagrangianos

Intentan combinar la precisión de los métodos Lagrangianos con la eficiencia y generalidad de los métodos Eulerianos. Un ejemplo idealizado de los métodos Euleriano - Lagrangianos sería uno en el cual la malla se construyera asegurando que los nodos están situados sobre las líneas de corriente del campo de velocidades y que el tiempo de viaje entre nodos vecinos es constante.

5.2 Método de las diferencias finitas

En este apartado se explicará con una formulación general el método de las diferencias finitas para posteriormente aplicarlo a la ecuación de transporte de nanopartículas.

5.2.1 Introducción

El método de las diferencias finitas consiste en aproximar las ecuaciones diferenciales por ecuaciones en diferencias obtenidas usualmente a partir del truncamiento de series de Taylor. El conjunto de ecuaciones resultante constituye un sistema lineal, el cual se puede resolver numéricamente en un computador obteniendo una solución aproximada del problema original.

5.2.2. Metodología de resolución general

El primer paso del método de las diferencias finitas consiste en seleccionar (muestrear) un conjunto de puntos discretos (malla de puntos) de la región, un subdominio temporal de observación y un intervalo Δt de muestreo temporal. El segundo paso consiste en aproximar la ecuación diferencial mediante una ecuación en diferencias incrementales. El

tercer paso comprende resolver la ecuación en diferencias en cada uno de los puntos de la malla y del subdominio temporal seleccionado.

5.2.2.1 Muestro de la región: Malla de puntos

El conjunto de puntos discretos (x_i) se puede construir seleccionando una separación espacial Δx constante, lo cual no es restrictivo, de modo que $x_i = i\Delta x$, para el caso unidimensional.

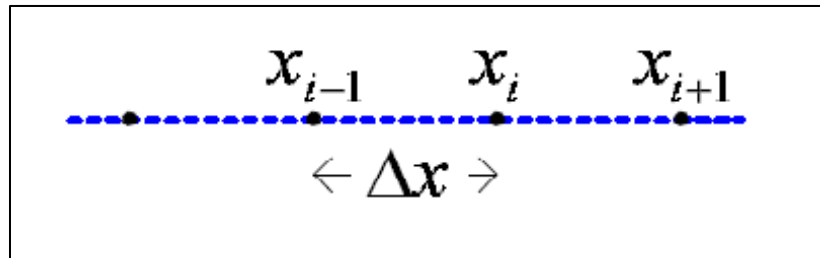


Figura 15: Malla de puntos en el método de las diferencias finitas. Extraída del documento de A.Sosaya S., Método de las diferencias finitas y su aplicación a los problemas de la electrostática.

5.2.2.2 Aproximación mediante series de Taylor

Se pueden utilizar diversas aproximaciones al valor de la derivada y de las derivadas de orden superior, mediante el desarrollo de series de Taylor.

- Diferencia hacia delante para la derivada primera.

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_i = \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} + \theta(\Delta x) \quad (5.1)$$

- Diferencia hacia atrás para la derivada primera.

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_i = \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta x} + \theta(\Delta x) \quad (5.2)$$

- Diferencia centrada para la primera derivada.

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x} + \theta(\Delta x^2) \quad (5.3)$$

- Diferencia hacia delante para la segunda derivada.

$$\left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_i = \frac{f_{i+2} - 2f_{i+1} + f_i}{\Delta x^2} + \theta(\Delta x) \quad (5.4)$$

- Diferencia hacia atrás para la segunda derivada.

$$\left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_i = \frac{f_i - 2f_{i-1} + f_{i-2}}{\Delta x^2} + \theta(\Delta x) \quad (5.5)$$

- Diferencia centrada para la segunda derivada.

$$\left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_i = \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{\Delta x^2} + \theta(\Delta x^2) \quad (5.6)$$

Cabe saber que existen aproximaciones a las derivadas de orden superior aunque no las usaremos en este trabajo.

5.2.2.3 Método implícito para la resolución de la ecuación resultante

Una vez aplicadas las series de Taylor hay diferentes métodos para poder resolver las ecuaciones resultantes. En esta tesina se va a utilizar el método implícito, y por lo tanto únicamente se explica dicho método.

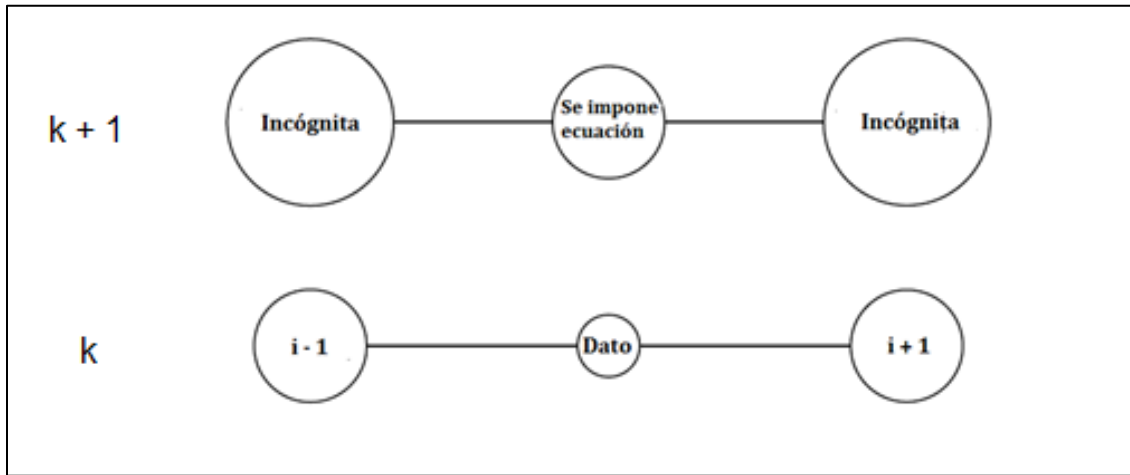


Figura 16: Representación del método implícito. Extraída del documento de Miguel Antonio Caro y Candenzano y otros, Solución Numérica de la Ecuación del Calor por el Método de las Diferencias Finitas.

$$\frac{u_i^{k+1} - u_i^k}{\Delta t} = \frac{u_{i-1}^{k+1} - 2u_i^{k+1} + u_{i+1}^{k+1}}{\Delta x^2} \quad (5.7)$$

Tomando:

$$r = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \quad (5.8)$$

$$L(u_i^{k+1}) = u_{i-1}^{k+1} - 2u_i^{k+1} + u_{i+1}^{k+1} \quad (5.9)$$

Se obtiene:

$$u_i^{k+1} - rL(u_i^{k+1}) = u_i^k \quad (5.10)$$

En forma matricial.

$$[A] \cdot \{U\}^{k+1} = [I] \cdot \{U\}^k \quad (5.11)$$

Donde:

$$\bullet \quad [A] = \begin{bmatrix} (1-2r) & -r & & & & & 0 \\ -r & (1-2r) & -r & & & & \\ & -r & (1-2r) & -r & & & \\ & & -r & (1-2r) & -r & & \\ & & & -r & (1-2r) & -r & \\ & & & & -r & (1-2r) & -r \\ 0 & & & & & -r & (1-2r) \end{bmatrix} \quad (5.12)$$

Se puede observar que la matriz $[A]$ es tridiagonal y su longitud depende del vector $\{U\}$.

5.3 Aplicación del método de diferencias finitas a la ecuación de transporte de nanopartículas en medio poroso

En este capítulo se aplicará el método de las diferencias finitas a la ecuación de transporte de nanopartículas. Cabe recordar que dichas ecuaciones expuestas en el apartado 4.2 son:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_a}{n} \frac{\partial S}{\partial t} + R \quad (5.13)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{n \cdot k_a}{\rho_a} \cdot C - k_b S \quad (5.14)$$

Es importante saber que se aplicará el método implícito a cada una de las ecuaciones por separado y posteriormente se juntarán en forma de matrices.

Aplicando el método implícito a la primera ecuación se obtiene:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial t} \right|_k = \frac{C_i^{k+1} - C_i^k}{\Delta t} = \frac{D}{\Delta x^2} \cdot (C_{i-1}^{k+1} - 2C_i^{k+1} + C_{i+1}^{k+1}) - v \cdot \frac{C_{i+1}^{k+1} - C_{i-1}^{k+1}}{2\Delta x} - \frac{\rho_a}{n} \cdot \frac{S_i^{k+1} - S_i^k}{\Delta t} \quad (5.15)$$

Agrupando términos:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial C_i}{\partial t} \right|_k &= \left(1 + \frac{2D\Delta t}{\Delta x^2} \right) \cdot C_i^{k+1} + \left(-\frac{D\Delta t}{\Delta x^2} + \frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) \cdot C_{i+1}^{k+1} + \left(-\frac{D\Delta t}{\Delta x^2} - \frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) \cdot C_{i-1}^{k+1} + \frac{\rho_a}{n} \cdot S_i^{k+1} \\ &= C_i^k + \frac{\rho_a}{n} \cdot S_i^k \end{aligned} \quad (5.16)$$

Donde:

$$A = \left(1 + \frac{2D\Delta t}{\Delta x^2} \right) \quad (5.17)$$

$$B = \left(-\frac{D\Delta t}{\Delta x^2} + \frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) \quad (5.18)$$

$$C = \left(-\frac{D\Delta t}{\Delta x^2} - \frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) \quad (5.19)$$

$$D = \frac{\rho_a}{n} \quad (5.20)$$

Finalmente la ecuación presenta el siguiente aspecto:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial t} \right|_k = A \cdot C_i^{k+1} + B \cdot C_{i+1}^{k+1} + C \cdot C_{i-1}^{k+1} + D \cdot S_i^{k+1} = C_i^k + \frac{\rho_a}{n} \cdot S_i^k \quad (5.21)$$

Por otra parte aplicando el método implícito a la segunda ecuación se obtiene:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S_i}{\partial t} \right|_k &= \frac{S_i^{k+1} - S_i^k}{\Delta t} = \frac{n \cdot k_a}{\rho_a} \cdot C_i^{k+1} - k_b \cdot S_i^{k+1} = (1 + \Delta t \cdot k_b) \cdot S_i^{k+1} - \left(\frac{n \cdot k_a}{\rho_a} \cdot \Delta t \right) \cdot C_i^{k+1} \\ &= S_i^k \end{aligned} \quad (5.22)$$

Donde:

$$E = (1 + \Delta t \cdot k_b) \quad (5.23)$$

$$F = \left(\frac{n \cdot k_a}{\rho_a} \cdot \Delta t \right) \quad (5.24)$$

Por lo tanto se obtiene:

$$\left. \frac{\partial S_i}{\partial t} \right|_k = E \cdot S_i^{k+1} - F \cdot C_i^{k+1} = S_i^k \quad (5.25)$$

Finalmente se expresa el conjunto de ecuaciones resultante en forma matricial.

$$\begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ & C & A & B & \\ & & \ddots & & \\ & & & F & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ & D & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & E & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_i \\ \vdots \\ S_i \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_i^n + \frac{\rho_a}{n} \cdot S_i^n \\ \vdots \\ S_i^n \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

CAPÍTULO 6:

MATLAB PARA LA RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE TRANSPORTE

6) MATLAB PARA LA RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE TRANSPORTE.

Una vez aplicado el método de las diferencias finitas a la ecuación de transporte de nanopartículas en medio poroso se procederá a su resolución mediante el programa MATLAB. Para ello se debe hacer una programación del método. En este apartado se expondrá el código utilizado para su resolución.

Cabe destacar que para la resolución de la ecuación se deben aplicar unas condiciones iniciales y unas condiciones de contorno. Las condiciones aplicadas en nuestro problema son las siguientes:

- Condiciones iniciales:

$$C(x, t = 0) = C_i \quad (6.1)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = 0 = \frac{n \cdot k_a}{\rho_a} \cdot C_i - k_b S_i \rightarrow S_i = \frac{n \cdot k_a}{\rho_a \cdot k_b} \cdot C_i \quad (6.2)$$

La primera condición inicial indica que hay una concentración inicial en el primer instante del experimento. La segunda condición indica el número de nanopartículas retenidas iniciales.

- Condiciones de contorno:

- Dirichlet.

$$C(x = 0, t) = C_0 \quad (6.3)$$

- Neumann.

$$\frac{\partial C(L, t)}{\partial x} = 0 \quad (6.4)$$

Operando sobre la condición de Neumann se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{C_n^{k+1} - C_n^k}{\Delta t} + q \cdot \frac{0 - C_{n-\frac{1}{2}}}{\Delta x} - D \cdot \frac{0 - \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{n-\frac{1}{2}}}{\Delta x} &= f_i \\ \frac{C_n^{k+1} - C_n^k}{\Delta t} + q \cdot \frac{-0,5 \cdot (C_{n-1}^{k+1} + C_n^{k+1})}{\Delta x} - D \cdot \frac{C_{n-1}^{k+1} - C_n^{k+1}}{\Delta x^2} &= -\frac{q C_n^{k+1}}{\Delta x} \\ \frac{C_n^{k+1} - C_n^k}{\Delta t} + \left(-\frac{0,5q}{\Delta x} - \frac{D}{\Delta x^2} \right) C_{n-1}^{k+1} + \left(\frac{0,5q}{\Delta x} + \frac{D}{\Delta x^2} \right) C_n^{k+1} &= 0 \end{aligned} \quad (6.5)$$

Donde:

$$M_1 = -\frac{0,5q}{\Delta x} - \frac{D}{\Delta x^2} \quad (6.6)$$

$$M_2 = \frac{0,5q}{\Delta x} + \frac{D}{\Delta x^2} \quad (6.7)$$

Por lo tanto:

$$\Delta t M_1 C_{n-1}^{k+1} + (1 + M_2 \Delta t) C_n^{k+1} = C_n^k \quad (6.8)$$

La primera condición de contorno de Dirichlet muestra la concentración de entrada en un tiempo t al inicio de la columna.

Es importante que para no obtener oscilaciones y dispersión en los resultados, los valores de los elementos de la ecuación de transporte deben cumplir:

- Número de Grid-Courant.

$$C_u = \frac{v \cdot \Delta t}{\Delta x} < 1 \quad (6.9)$$

- Número de Grid-Peclet.

$$P_e = \frac{v \cdot \Delta x}{D} < 2 \quad (6.10)$$

Finalmente el código desarrollado presenta el siguiente aspecto:

```
function tesinaLog()

%Variables condición contorno

close all
D=0.00031;
L=0.05;
v=0.003;
n=50;
Ax=L/n;
At=0.9*Ax/v;
porosidad=0.40;
ro=1.3;
ka=0.43/3600;
kb=6.43/3600;
TiempoFinal=40*At;
q=20/3600;

%Condiciones contorno iniciales

condicionInicial=zeros(1,n*2);
Ci=1*10^-5;
C0=3/1000;
valorCondicionInicialC=Ci;
condicionInicial(1,1:n)=valorCondicionInicialC;
```



```
%Matrices sistema

AA=(1+(2*D*At)/(Ax.^2));
AB=(-D*At/(Ax.^2)+v*At/(2*Ax));
AC=(-D*At/(Ax.^2)-v*At/(2*Ax));
MatrizA=zeros(n,n);

BD=ro/porosidad;
MatrizB=zeros(n,n);

CF=(porosidad*ka/ro)*At;
MatrizC=zeros(n,n);

DE=(1+At*kb);
MatrizD=zeros(n,n);

%Condición de contorno de Neumann

M1=(-0.5*q/Ax)-(D/(Ax).^2);
M2=(0.5*q/Ax)+(D/(Ax).^2);

%Interior de matrices

for i=1:1:n
    for j=1:1:n
        if i==j
            MatrizA(i,j)=AA;%AA
            MatrizB(i,j)=BD;
            MatrizC(i,j)=CF;
            MatrizD(i,j)=DE;
        elseif i==j-1 && j-1>0
            MatrizA(i,j)=AB;%AB
        elseif i==j+1
            MatrizA(i,j)=AC;%AC
        end
    end
end

%Interior matriz sistema

MatrizSistema=zeros(2*n,2*n);
MatrizSistema(1:n,1:n)=MatrizA(1:n,1:n);
MatrizSistema(n+1:2*n,1:n)=MatrizC(1:n,1:n);
MatrizSistema(1:n,n+1:2*n)=MatrizB(1:n,1:n);
MatrizSistema(n+1:2*n,n+1:2*n)=MatrizD(1:n,1:n);
```

```
%Resolución sistema

k=1;
MatrizSolucion(1,2*n)=condicionInicial(1,2*n);

for t=0:At:TiempoFinal %Iteramos para cada uno de los tiempos
    k=k+1;
    if k==2 %Iteración inicial, correspondiente al vector de condiciones
        iniciales
            vectorCondiciones(1,1:n)=condicionInicial(1,1:n);
            vectorCondiciones(1,1)=C0;

vectorCondiciones(1,n+1:2*n)=condicionInicial(1,1:n)*ka*porosidad/(kb*ro)
;
            SolucionC(1,1:n)=condicionInicial(1,1:n);
            SolucionS(1,1:n)=vectorCondiciones(1,n+1:2*n);
        else %Las demás iteraciones

            vectorCondiciones(1,1:n)=MatrizSolucion(k-
1,1:n)+MatrizSolucion(k-1,n+1:2*n)*ro/porosidad;

%Procesos posibles examinados

        %%Entra en un primer momento y a la mitad del tiempo deja de entrar
        concentración
        if t<1/2*TiempoFinal
            vectorCondiciones(1,1)=C0;
        end

        vectorCondiciones(1,n+1:2*n)=MatrizSolucion(k-1,n+1:2*n);

        %%Entra al principio, para, y después vuelve a entrar concentración
        % if t<=TiempoFinal/2 && t>(1/4)*TiempoFinal
        %     vectorCondiciones(1,1)=C0;
        % end

    end

    MatrizSistema(n,n-1)=M1*At;
    MatrizSistema(n,n)=1+M2*At;
    vectorCondiciones=vectorCondiciones';
    vectorResultado=linsolve(MatrizSistema,vectorCondiciones);

    vectorResultado=vectorResultado';
    MatrizSolucion(k,1:n*2)=vectorResultado;
    %Guardado de los resultados separados de C y S, pues en la matriz de
    %solución estos se modifican según  $C_k + (ro/porosidad)*S_k$ 
    vectorCondiciones=0;
    SolucionC(k,1:n)=MatrizSolucion(k,1:n);
    SolucionS(k,1:n)=MatrizSolucion(k,n+1:2*n);
```



end

%Generación de gráficas

```
figure;  
yL=0:Ax:L-Ax;  
xL=0:At:TiempoFinal+At;  
surf(yL(:),xL(:),SolucionC);  
title('Concentración C');  
xlabel('Longitud');  
ylabel('Tiempo');  
zlabel('Concentración C');
```

```
figure;  
yL=0:Ax:L-Ax;  
xL=0:At:TiempoFinal+At;  
surf(yL(:),xL(:),SolucionS);  
title('Concentración S');  
ylabel('Tiempo');  
xlabel('Longitud');  
zlabel('Concentración S');
```

```
tiempo=0:At:TiempoFinal+At;  
logT=log(tiempo(:));  
logCI=log(SolucionC(:,1));  
logCF=log(SolucionC(:,n));  
logSI=log(SolucionS(:,1));  
logSF=log(SolucionS(:,n));
```

```
figure;
```

```
subplot(1,2,1);  
plot(tiempo(:),SolucionC(:,1));  
title('Concentración C')  
xlabel('Tiempo');  
ylabel('Concentración C');  
hold on  
plot(tiempo(:),SolucionC(:,n),'r');  
hold off;
```

```
subplot(1,2,2);  
plot(tiempo(:),SolucionS(:,1));  
title('Concentración S')  
xlabel('Tiempo');  
ylabel('Concentración S');  
hold on  
plot(tiempo(:),SolucionS(:,n),'r');  
hold off;
```

```
figure
subplot(1,2,1);
plot(logT(:),logCI(:));
hold on;
plot(logT(:),logCF(:),'r');
hold off;
title('Concentración C log')
xlabel('log(Tiempo)');
ylabel('log(Concentración C)');

subplot(1,2,2);
plot(logT(:),logSI(:));
title('Concentración S log');
xlabel('log(Tiempo)');
ylabel('log(Concentración S)');
hold on;
plot(logT(:),logSF(:),'r');
hold off;
title('Concentración S log')
xlabel('log(Tiempo)');
ylabel('log(Concentración S)');

end
```

CAPÍTULO 7:

RESULTADOS

7) RESULTADOS

Una vez realizado el código se han obtenido unas graficas mediante el MATLAB que permiten evaluar y analizar los resultados obtenidos.

Se han realizado dos procesos de entrada de concentración:

- Proceso 1: Entra concentración de nanoparticulas y a la mitad del tiempo para de entrar nanopartículas.
- Proceso 2: Entra concentración en el instante inicial del tiempo, deja de entrar, a la cuarta parte del tiempo vuelve a entrar y a la mitad del tiempo vuelve a parar de entrar concentración

A continuación se analiza cada una de las gráficas obtenidas con los dos procesos.

7.1 Graficas obtenidas en el proceso 1.

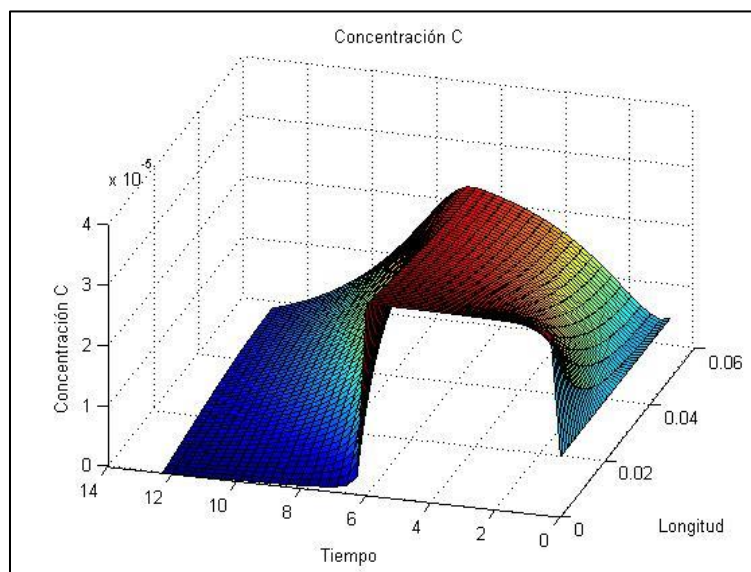


Figura 17: Gráfica 3D de la evolución de la concentración de nanopartículas en el proceso 1. Extraída del MATLAB.

En la figura 17 se puede observar como al principio hay entrada de flujo de nanopartículas y a la mitad del tiempo deja de entrar flujo de concentración de nanopartículas y en consecuencia baja la concentración de nanopartículas, obteniéndose un comportamiento esperado. También se observa un comportamiento diferente al inicio respecto al final del periodo, donde se perciben los cambios de entrada de concentración de manera más suave.

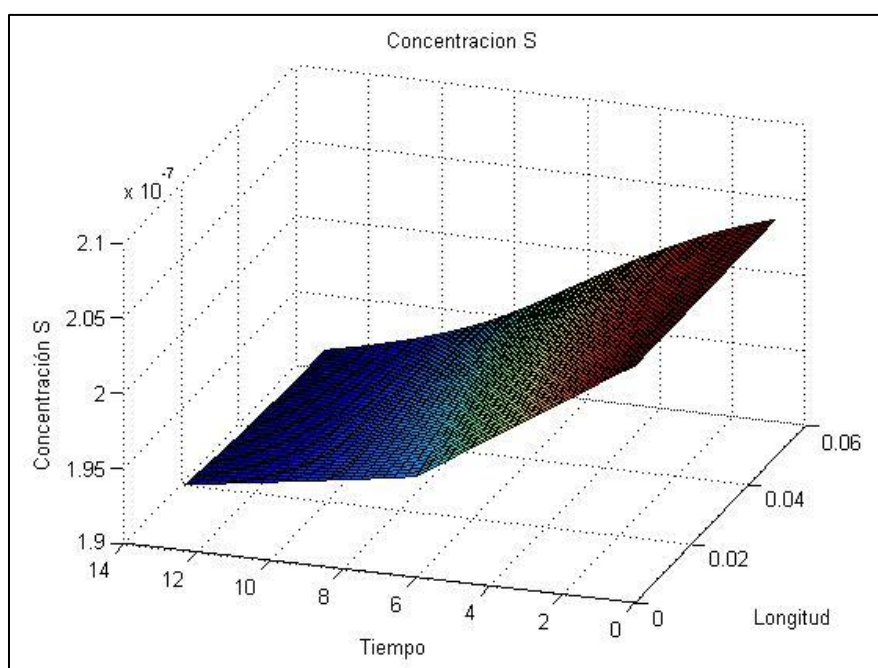
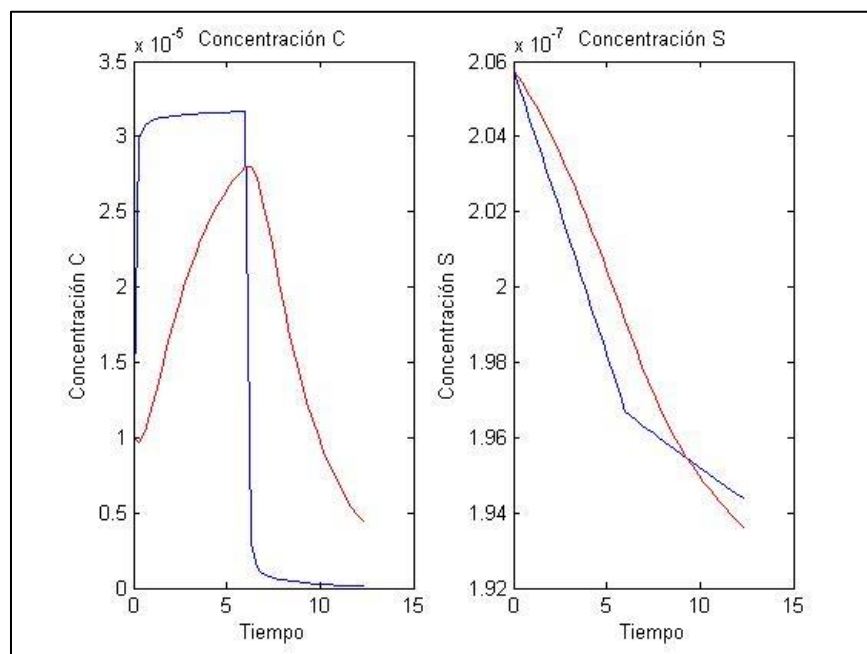


Figura 18: Gráfica 3D de la evolución de la concentración de partículas retenidas en el proceso 1. Extraída del MATLAB.

En esta figura 18 se observa la evolución de las partículas retenidas. Como es lógico en el instante inicial hay más partículas retenidas que en el instante final y el número va disminuyendo progresivamente.



*Figura 19: Corte de las gráficas 3D al inicio y al final del medio poroso en el proceso 1.
Extraída del MATLAB.*

En esta graficas se ha realizado un corte de las gráficas 3D de C y S al inicio i al final del medio poroso. En color azul se muestra el corte al inicio y en color azul al final.

El la gráfica de C se puede observar una gráfica con dos curvas diferentes ya que al final padece los cambios de concentració menos brusca y de una forma más lenta y progresiva.

En la gráfica de las partículas retenidas S se pude observar como tiene un comportamiento parecido al inicio y al final.

7.2 Graficas obtenidas en el proceso 2.

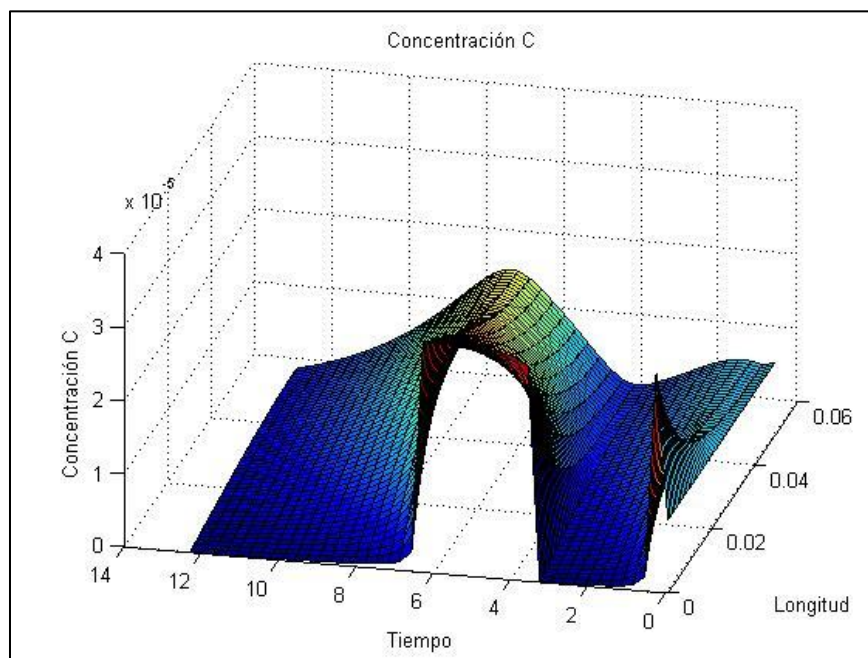


Figura 20: Grafica 3D de la evolución de la concentración de nanopartículas en el proceso 2. Extraída del MATLAB.

Se puede observar como inicialmente entra una concentración inicial, posteriormente para de entrar concentración de nanopartículas, después en el tiempo 3s vuelve a entrar nanopartículas y finalmente en la mitad del tiempo dejan de entrar nanopartículas.

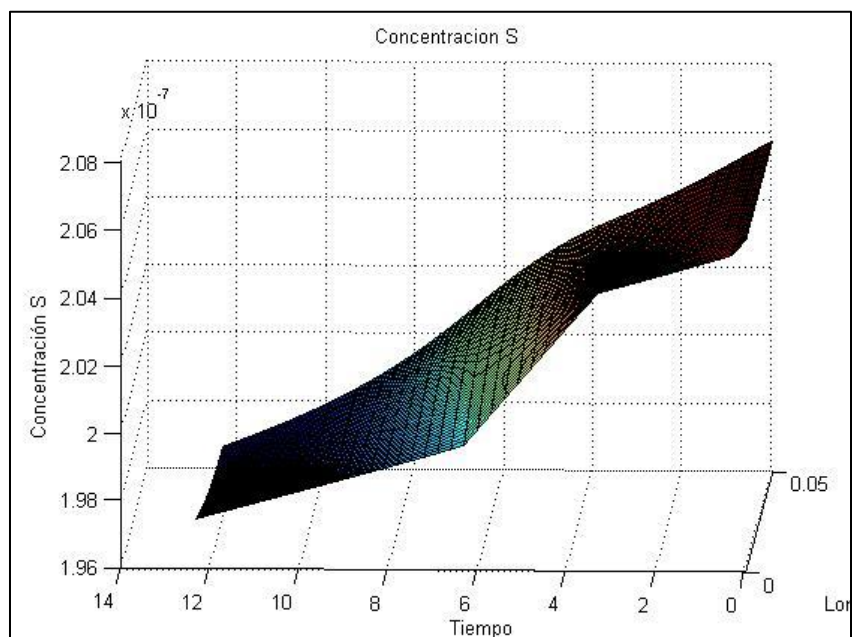
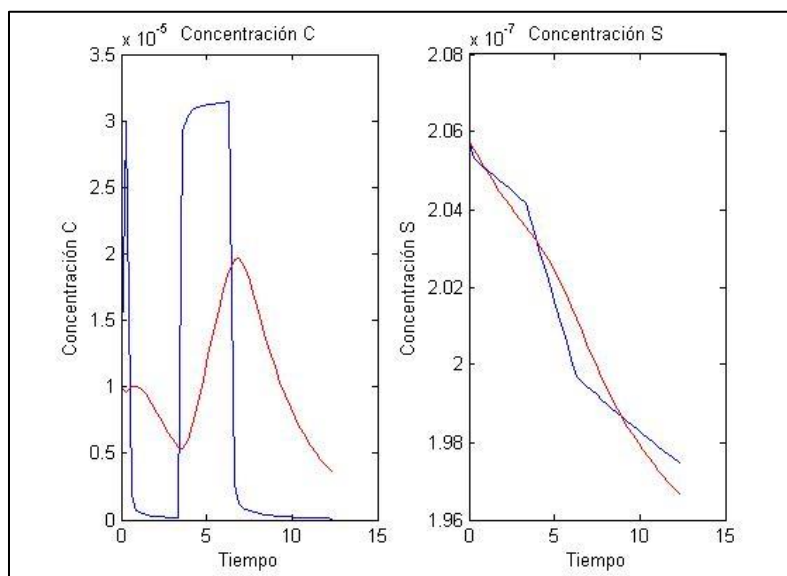


Figura 21: Gráfica 3D de la evolución de la concentración de nanopartículas retenidas en el proceso 2. Extraída del MATLAB.

De la misma manera que en el proceso 1 la concentración de partículas retenidas disminuye progresivamente, ya que cada vez van saliendo más nanopartículas y hay menos retenidas.



*Figura 22: Corte de las gráficas 3D al inicio y al final del medio poroso en el proceso 2.
Extraída del MATLAB.*

En dichas graficas se puede observar claramente el proceso de entrada y finalización de entrada de nanoparticulas. Al igual que en el proceso 1 la gráfica en color azul representa el inicio y en color rojo el final.

CAPÍTULO 8:

CONCLUSIONES

8) **CONCLUSIONES**

Es importante recalcar los siguientes aspectos, a manera de conclusiones generales respecto al trabajo realizado y el programa desarrollado para el cálculo de la ecuación de transporte de nanopartículas en medio poroso.

- Las nanopartículas tienen muchas aplicaciones en la actualidad y tienen mucha posibilidad de progreso en el campo de la ingeniería sanitaria como medio para reducir la cantidad de contaminantes en el agua y por lo tanto mejorar la calidad del agua,
- Se ha empezado actualmente a conocer el carácter sanitario de las nanopartículas y se debe investigar más para obtener un mejor rendimiento en su uso.
- Se debe tener en cuenta el carácter tóxico de las nanopartículas, ya que en muchas ocasiones puede llegar a ser perjudicial para la salud humana y el medio ambiente.
- El modelo de las diferencias finitas es un modelo adecuado y sencillo para el cálculo de ecuaciones diferenciales, concretamente la ecuación de transporte de nanopartículas en medio poroso.
- Existen más modelos para el cálculo de ecuaciones diferenciales, aunque se ha adoptado desarrollar el método de las diferencias finitas por su fácil comprensión y manejo.
- Se ha desarrollado un programa que permite resolver la ecuación transporte de nanopartículas en medio poroso, mediante técnicas de programación.
- Se comprueba que los resultados y gráficas obtenidas son satisfactorios y cumplen con lo esperado.

CAPÍTULO 9:

BIBLIOGRAFÍA

9) BIBLIOGRAFÍA

CARO CANDEZANO, J.A., LORA CASTRO, B.y GARCIA FERREIRA, V. (2008). *Solución Numérica de la Ecuación del Calor por el Método de las Diferencias Finitas*. Departamento de Matemáticas de la Universidad del Atlántico, Colombia.

CARRERA, J. *Transporte de contaminantes*. Universitat Politècnica de Catalunya.

ESPINOSA, C. NIÑO, Y. (2001). *Método de las diferencias finitas*. Modelación numérica en ingeniería Hidráulica y Ambiental.

FERNANDEZ GARCIA, D. *Transporte en sistemas multifásicos*.

GOBIERNO DE LA RIOJA. *La seguridad y la salud en la exposición a nanopartículas "Por un desarrollo seguro de las nanotecnologías"*.

GUITIERREZ WING, C.E. *Las nanopartículas, pequeñas estructuras con gran potencial*.
ININ

LUFTI WAN JOHARI, W., DIAMESSIS, J. P. y LION, L.W. (2010). *Mass transfer model of nanoparticles-facilitated contaminant transport in saturated porous media*. School of Civil & Environmental Engineering. Hollister Hall. Cornell University. Ithaca, New York, USA.

MARIANA BALU, A. (2012). *Nanopartículas soportadas sobre materiales posos para la síntesis de productos de valor añadido*. Tesis doctoral. Departamento de química orgánica. Facultad de ciencias. Universidad de Córdoba.

OYARZÚN, R. *Transporte de contaminantes en aguas subterráneas*. CEAZA-Chile.

SANCHEZ SAN ROMÁN, F.J. *Transporte de contaminantes*. Departamento de geología. Universidad de Salamanca.

TIAN, Y., GAO, B., SILVERA-BAPTISTA, C. y ZIEGLER, K.J. (2010). *Transport of engineered nanoparticles in saturated porous media*. J Nanopart Res.

ZOZAYA, A. (2004). *Método de las diferencias finitas y su aplicación a los problemas de la electroestática*.